

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT



**Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-8461

(11)

**1596 73**

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) G 01 N 29/02

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N/ 2307 897

(22) 15.06.81

(44) 23.03.83

(71) siehe (72)

(72) HAUPTMANN, PETER, DOZ. DR. SC. NAT. DIPL.-PHYS.; SAEUBERLICH, RALPH, DIPL.-PHYS.; DD;

(73) siehe (72)

(74) TH "C. SCHORLEMMER" LEUNA-MERSEBURG, BFN/S, 4200 MERSEBURG, GEUSAER STR.

(54) **ULTRASCHALLVERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR PROZESSKONTROLLE WAEREND DER ZULAUF-EMULSIONSPOLYMERISATION**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung, mittels Ultraschall kontinuierlich den Polymerisationsverlauf bei einer Emulsionspolymerisation nach dem Zulaufverfahren zu verfolgen. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß im Reaktorkessel durch Laufzeitmessung der Schallausbreitung zwischen zwei Schallwandlern augenblicklich Informationen zum Polymerisationszustand geliefert werden. Die Laufzeitmessung muß mit einer Genauigkeit besser als ein Prozent erfolgen. Dies wird durch eine modifizierte sing around-Methode realisiert. Die Schallgeschwindigkeit wird bestimmt durch den Polymergehalt, Initiator, Emulsionsmittel, Stabilisator, Zustand des Systems. Der Vergleich von gemessenen Schallgeschwindigkeitsdaten und Eichwerten gibt somit augenblicklich Informationen zum Umsatz, Einfluß des Initiators auf die Polymerisationsgeschwindigkeit, Störungen während der Polymerisation und zur Nachpolymerisationsphase. Da das Meßsignal analog wie digital vorliegen kann, ist das Verfahren zur Prozeßsteuerung während der Emulsionspolymerisation einsetzbar.

230789 7<sup>1</sup>

#### **Titel der Erfindung**

**Ultraschallverfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen  
Prozeßkontrolle während der Zulauf-Emulsionspolymerisation**

#### **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Der Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur direkten Verfolgung von Polymerisationsverläufen in flüssiger Phase im Polymerisationsgefäß. Sie findet Anwendung bei der Emulsionspolymerisation nach dem Zulaufverfahren. Die mit dem Verfahren erhaltenen analogen oder/u. dig. Meßsignale sind zur Prozeßsteuerung geeignet. Das erhaltene Meßsignal kann zur Prozeßsteuerung verwendet werden.

#### **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Für die Bestimmung des Polymerisationsumsatzes sind mehrere Verfahren bekannt. Bei der technischen Polymerisation von Dispersionen nach dem Zulaufverfahren kann aus der zugegebenen und der im Rückflußkühler erhaltenen Monomermenge auf das verbrauchte Monomere geschlossen werden. Ob dieses vollständig umgesetzt wurde, ist durch Feststoffgehaltsbestimmung, z. B. nach TGL 21 134 (Prüfung flüssiger Produkte der chemischen Industrie; Probenahme und Probenvorbereitung)

und TGL 14 303 Bl. 3 überprüfbar. Die Bestimmung des Gehaltes an Monomeren, z. B. Vinylazetat, erfolgt laut TGL 9882, Blatt 2, Den aufgeführten Prüfverfahren ist gemeinsam, daß eine Probenentnahme erforderlich ist und die Proben behandelt werden müssen. Das Ergebnis liegt erst zu einem späteren Zeitpunkt vor und kann nicht unmittelbar prozeßwirksam werden.

Bei der batch-Polymerisation von Dispersionen wird durch Probenziehen und nachfolgende Wasserdampfdestillation auf den Polymerisationszustand geschlossen.

Bei beiden Emulsionspolymerisationsverfahren ist nachteilig, daß nur indirekt oder im Nachhinein eine Information zum Stand der Polymerisation erhalten wird.

Nur empirische Kenntnisse existieren in der Praxis. Über die Phase der Nachpolymerisation. Als sehr ungenaue aber direkte Verfahren gelten die Dampfdruckmessung während der Polymerisation oder die Aerometrie. Bei Suspensionsverfahren wird aus der Leistungsaufnahme des Rührers auf den Polymerisationsverlauf geschlossen.

Die Aussagen sind recht ungenau. Bei kleineren Versuchsreaktoren wird kalorimetrisch die Wärmeaufnahme des Reaktionssystems ermittelt. Diese ist mit dem Zustand des Systems gekoppelt. /z. B. Altenburg, H. I., Diplomarbeit Sektion VT, Merseburg (1976)./

Instationäre Verläufe der Polymerisation lassen sich sowohl beim Zulauf- wie beim batch-Verfahren häufig erst in der Qualität des Endproduktes erkennen. (Erhebliche finanzielle Einbußen des Herstellers können die Folge sein.)

Zur kontinuierlichen Prozeßkontrolle während der Polymerisation eignen sich Ultraschallverfahren.

Erstmals von E. P. Papadakis (J. Appl. Phys. 45 (1974) 1218) wird Ultraschall zur Verfolgung des Härtevorganges von Epoxidharzen eingesetzt. Gemeinsam mit E. M. Zacharias berichtet er über die Anwendung von Ultraschallverfahren bei Styrenpolymerisation (W. P. Mason, Physical Acoustics, Vol. 12, Academic Press (1976) 362).

Tschechoslowakische Arbeiten (P. Sladky, I. Pelant, L. Parma, Ultrasonics 16 (1979) 32; P. Sladky, J. de physique 0 8 (1979) 319) berichten über Ultraschalluntersuchungen während der Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid (DE OS 29 31 282).

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren und eine mit vertretbarem Aufwand zu erstellende Vorrichtung zur kontinuierlichen Kontrolle der Emulsionspolymerisation nach dem Zulaufverfahren zu entwickeln. Das Verfahren und die dazugehörige Vorrichtung soll auf der Erfassung eines Ultraschallparameters beruhen, der im Gegensatz zu allen bisher bekannten Verfahren am Ort der Polymerisation sofort erfaßbar ist. Die Korrelation zu Prozeßeinflußgrößen ist offenzulegen. Die Anwendung der Erfindung hat das Ziel, durch sofortige Meßwertbereitstellung während der Polymerisation zur Optimierung des Prozesses und zur Senkung von Ausschußproduktion beizutragen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Ultraschallverfahren zur kontinuierlichen Erfassung und Trennung der eine Emulsionspolymerisation nach dem Zulaufverfahren bestimmenden Ausgangsstoffe und Zustandsgrößen (Temperatur, Druck) zu entwickeln und dann mit diesem den Polymerisationszustand zu charakterisieren. Dabei sollen durch die Messung der Ultraschallgeschwindigkeit Informationen zum Polymerisationsverlauf geliefert werden. Die erhaltene Information zum Polymerisationszustand soll analog oder/und digital vorliegen. Die Messung der Ultraschallgeschwindigkeit wird auf der Basis der Laufzeitmessung eines Schallimpulses zwischen zwei im Reaktionsgefäß angebrachten Schallwandlern vorgenommen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Ultraschallgeschwindigkeitsänderung durch indirekte Messung der Laufzeit im Probenmedium bestimmt wird. Eine modifizierte ring around-Methode mit festem Wandlerabstand und hoher Genauigkeit ( $\leq 1\%$ ) liefert Analog- oder/und Digitalwerte, die bestimmt werden durch Anteil Polymerphase,

230789 7

Emulsionsmittel, Initiatorgehalt, Stabilisator, Zustandsgrößen (Druck, Temperatur). Die Wirkung dieser Einflußgrößen auf die Schallgeschwindigkeit muß bekannt sein und durch Voruntersuchungen bestimmt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet nach folgendem Prinzip:

Schallsender und Empfänger werden in einer geschlossenen Schleife ähnlich der sing around-Methode betrieben. Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet mit einer kontinuierlichen HF-Abstrahlung. Die Information über die Schallgeschwindigkeitsänderung wird aus der Frequenzmodulation der Schleifenfrequenz, die in der Nähe der Resonanzfrequenz des Schwingers liegt, erhalten. Bei einer Frequenzauflösung von  $\pm 1$  Hz werden sehr hohe Meßgenauigkeiten für die Änderung der Schallgeschwindigkeit erreicht. Bei nahezu beliebigen Wandlerabständen liegt der Meßfehler stets unter 1%.

Die Vorrichtung im Polymerisationsgefäß besteht aus der Anordnung von zwei Piezowandlern, die druckfest in zwei Halterungen eingebaut sind, die parallel zueinander justiert sind, mindestens einen Abstand von 3 cm haben. Die Wandler können direkt oder über Koppelschichten mit dem Medium Kontakt haben. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hoher Genauigkeit ist damit der Polymerisationsverlauf verfolgbar durch Zu- oder Abnahme der Schallgeschwindigkeit. Die Wirkungsrichtung hängt vom Stoffsystem ab. Für jedes Stoffsystem wird der Augenblickswert der Geschwindigkeit mit einem Eichwert, der dem gewünschten Polymerisationsverlauf entspricht, verglichen und die Abweichung zur Prozeßsteuerung verwendet.

Bei vorgegebenem Stoffsystem detektiert die Schallgeschwindigkeit damit Umsatz, Einfluß des Initiators auf die Polymerisationsgeschwindigkeit, Störungen während der Polymerisation, Nachpolymerisationszeit.

### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachfolgend an einem Ausführungsbeispiel erläutert werden:

Die Vorrichtung arbeitet bei einer Frequenz von 800 KHz. Die Frequenzauflösung beträgt  $\pm 1$  Hz. Im Beispiel werden die PVAC-Polymerisation nach dem Zulaufverfahren verfolgt. Im Fig. 1 ist die Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit  $t$  für verschiedene Initiatorgehalte und Zulaufgeschwindigkeiten dargestellt, (1 = geringer Initiatorgehalt, hohe Zulaufgeschwindigkeit, 2 = mittlerer Initiatorgehalt, hohe Zulaufgeschwindigkeit, 3 = hoher Initiatorgehalt, hohe Zulaufgeschwindigkeit). Der Stabilisatorgehalt war bei allen gleich ( $k = 2\%$ ). Es ist erkennbar, daß die Ultraschallgeschwindigkeit stark vom Verlauf der Polymerisation abhängt. Sie wird durch die vorhandene Polymerphase bestimmt. Die Nachpolymerisation zeigt sich im Anstieg der Geschwindigkeit. Die Schallgeschwindigkeit wird durch die Laufzeit zwischen zwei Wählern 1, die in konstantem Abstand gehalten werden (2 = Halterung) und direkt in das Medium hineinreichen, gemessen (Fig. 2).

230789 7

**Erfindungsanspruch**

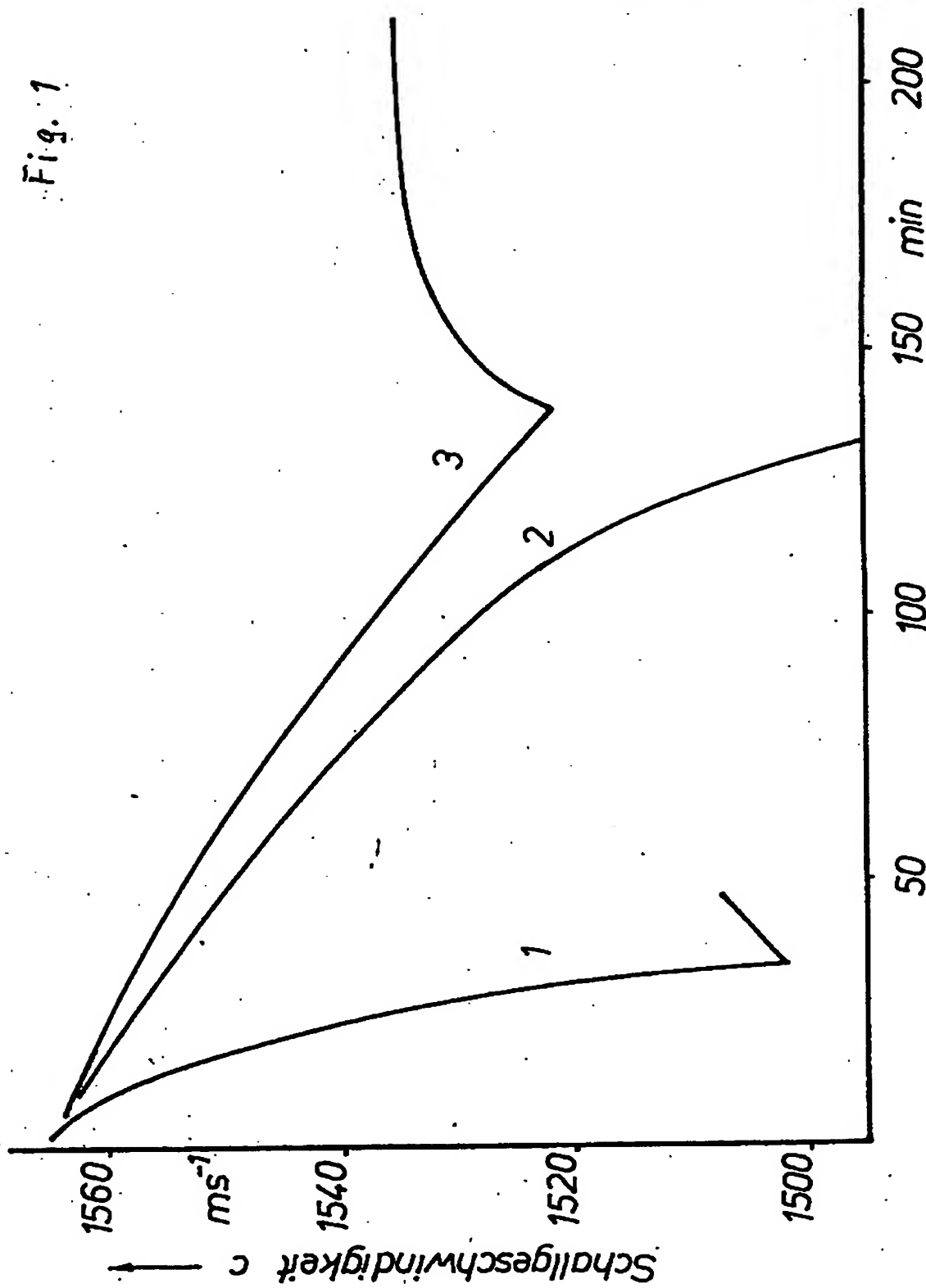
1. Ultraschallverfahren zur kontinuierlichen Prozeßkontrolle während der Zulaufemulsionspolymerisation gekennzeichnet dadurch, daß durch Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeitsänderung mittels indirekter Laufzeitmessung eines Schallimpulses im Probemedium augenblicklich Informationen zur Polymerisation erhalten werden.
2. Vorrichtung zur Realisierung des Verfahrens nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß die Schallgeschwindigkeitsänderung mittels einer modifizierten ring around-Methode mit zwei im Polymerisationsgefäß sich in konstantem Abstand, mindestens 3 cm, befindenden, justierten Piezowandlern mit einer Genauigkeit von 1 % bestimmt und analog oder/und digital angezeigt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

15 JUN 1981 \* 940948

2 3 0 7 8 9 7

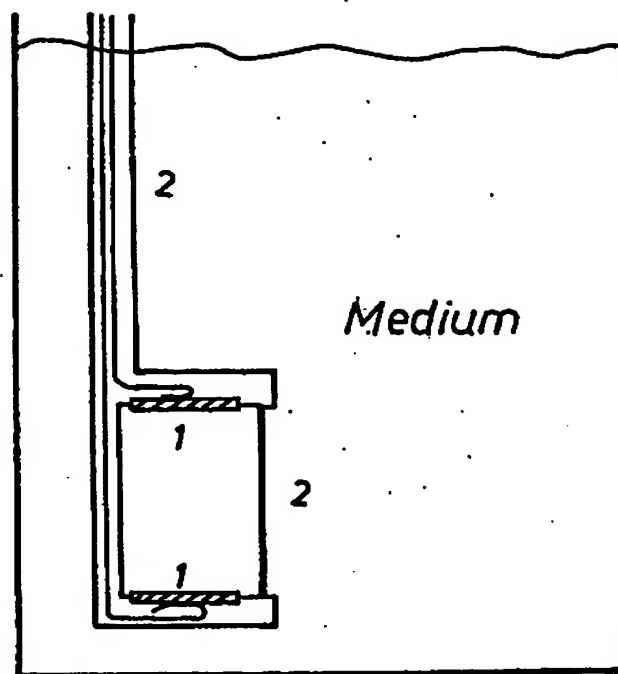
Fig. 1





2 3 0 7 8 9 7

Fig. 2



230789 7

Fig. 2

